

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 février 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/10951 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 25/06,
55/02 // (C08L 25/06, 23:08, 77:12) (C08L 25/06, 35:06,
77:12) (C08L 25/06, 51:00, 77:12)

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02140

(22) Date de dépôt international: 26 juillet 2000 (26.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/10125 4 août 1999 (04.08.1999) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): LACROIX,
Christophe [FR/FR]; Hameau Les Verrières, F-27700 Har-
quency (FR).

(74) Mandataire: NEEL, Henry; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ANTISTATIC STYRENE POLYMER COMPOSITIONS

(54) Titre: COMPOSITIONS DE POLYMERES STYRENIQUES ANTISTATIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a composition comprising for 100 parts by weight: 99 to 60 parts of a styrene polymer (A); 1 to 40 parts of (B) + (C), (B) being a block polyamide and block polyether copolymer comprising essentially ethylene units -(C₂H₄-O)-; (C) being a compatibilising agent selected among copolymers (C1) with low styrene mass and an unsaturated carboxylic acid anhydride, ethylene copolymers (C2) and an unsaturated carboxylic acid anhydride, ethylene copolymers (C3) and an unsaturated epoxide, block SBS or SIS copolymers (C4) grafted by a carboxylic acid or an unsaturated carboxylic acid anhydride and their mixtures; B/C ranging between 2 and 10.

(57) Abrégé: La présente invention concerne une composition comprenant pour 100 parties en poids: 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A), 1 à 40 partie de (B) + (C), (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène -(C₂H₄-O)-, (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères (C1) de faible masse du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, les copolymères blocs (C4) SBS ou SIS greffés par un acide carboxylique ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé et leurs mélanges, (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

WO 01/10951 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

COMPOSITIONS DE POLYMÈRES STYRENIQUES ANTISTATIQUES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions de polymères styreniques antistatiques et plus précisément une composition comprenant un polymère styrenique (A), un copolymère (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène
10 —(C₂H₄—O)— et un compatibilisant (C).

Il s'agit de donner au polymère styrenique (A) des propriétés antistatiques. La formation et la rétention de charges d'électricité statique à la surface de la plupart des matières plastiques sont connues. La présence d'électricité statique sur des films thermoplastiques conduit par exemple ces
15 films à se coller les uns sur les autres rendant leur séparation difficile. La présence d'électricité statique sur des films d'emballage peut provoquer l'accumulation de poussières sur les objets à emballer et ainsi gêner leur utilisation. Les résines styreniques telles que par exemple le polystyrène ou l'ABS sont utilisées pour faire des boîtiers d'ordinateurs, de téléphones, de
20 téléviseurs, de photocopieurs ainsi que de nombreux objets. L'électricité statique provoque l'accumulation de poussières mais surtout peut aussi endommager les microprocesseurs ou les constituants des circuits électroniques contenus dans ces objets.

L'art antérieur a décrit des agents antistatiques tels que des surfactants
25 ioniques du type amines ethoxylées ou sulfonates qu'on ajoute dans des polymères. Cependant les propriétés antistatiques des polymères dépendent de l'humidité ambiante et elles ne sont pas permanentes puisque ces agents migrent à la surface des polymères et disparaissent. Il a alors été proposé comme agents antistatiques des copolymères à blocs polyamides et blocs
30 polyethers hydrophiles, ces agents ont l'avantage de ne pas migrer et donc de donner des propriétés antistatiques permanentes et de plus indépendantes de l'humidité ambiante.

[L'art antérieur]

La demande de brevet japonais JP 60 170 646 A publiée le 4 septembre
5 1985 décrit des compositions constituées de 0,01 à 50 parties de polyether bloc
amide et de 100 parties de polystyrène, elles sont utiles pour faire des pièces
de glissement et des pièces résistant à l'usure. Les propriétés antistatiques ne
sont pas citées.

La demande de brevet EP 167 824 publiée le 15 janvier 1986 décrit des
10 compositions similaires aux précédentes et selon une forme de l'invention le
polystyrène peut être mélangé avec un polystyrène fonctionnalisé par un
anhydride carboxylique insaturé. Ces compositions sont utiles pour faire des
pièces injectées. Les propriétés antistatiques ne sont pas citées.

La demande de brevet japonais JP 60 023 435 A publiée le 6 février
15 1985 décrit des compositions antistatiques comprenant 5 à 80% de
polyetheresteramide et 95 à 20% d'une résine thermoplastique choisie entre
autres parmi le polystyrène, l'ABS et le PMMA, cette résine étant
fonctionnalisée par l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. La quantité de
polyetheresteramide dans les exemples est de 30% en poids des compositions.

Le brevet EP 242 158 décrit des compositions antistatiques comprenant
20 1 à 40% de polyetheresteramide et 99 à 60% d'une résine thermoplastique
choisie parmi les résines styréniques, le PPO et le polycarbonate. Selon une
forme préférée les compositions comprennent aussi un polymère vinylique
fonctionnalisé par un acide carboxylique pouvant être par exemple un
25 polystyrène modifié par l'acide méthacrylique.

L'art antérieur montre soit des mélanges (i) de résine styrénique et de
polyetheresteramide sans compatibilisant, soit des mélanges (ii) de
polyetheresteramide et de résine styrénique fonctionnalisée soit encore des
mélanges (iii) de polyetheresteramide, de résine styrenique non fonctionnalisée
30 et de résine styrénique fonctionnalisée.

[Le problème technique]

Les mélanges (i) sont antistatiques si le polyetheresteramide est bien choisi mais ont de mauvaises propriétés mécaniques, en particulier l'allongement à la rupture est très inférieur à celui de la résine styrénique seule.

5 Quant aux mélanges (ii) et (iii) il est nécessaire de disposer d'une résine styrénique fonctionnalisée ce qui est compliqué et coûteux. Le but de l'invention est de rendre antistatique les résines styréniques ordinaires utilisées pour faire les objets cités plus haut, ces résines n'étant pas fonctionnalisées. On a maintenant trouvé qu'en utilisant des compatibilisants particuliers on pouvait
10 obtenir des compositions de résines styréniques antistatiques conservant les propriétés de la résine styrénique de base et ayant même un allongement à la rupture nettement amélioré.

[Brève description de l'invention]

15

La présente invention concerne une composition comprenant pour 100 parties en poids :

- 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A),
- 1 à 40 parties de (B) + (C)
- 20 - (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $\text{—(C}_2\text{H}_4\text{—O)—}$,
- (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères (C1) de faible masse du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique
25 insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, les copolymères blocs (C4) SBS ou SIS greffés par un acide carboxylique ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé et leurs mélanges,
- (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

30 [Description détaillée de l'invention]

A titre d'exemple de polymère styrénique (A) on peut citer le polystyrène, le polystyrène modifié par des élastomères, les copolymères du styrène et de l'acrylonitrile (SAN), le SAN modifié par des élastomères en particulier l'ABS qu'on obtient par exemple par greffage (graft-polymérisation) de styrène et d'acrylonitrile sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile, les mélanges de SAN et d'ABS. Les élastomères mentionnés ci dessus peuvent être par exemple l'EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber ou élastomère éthylène-propylène), l'EPDM (abréviation d'éthylène-propylène-diène rubber ou élastomère éthylène-propylène-diène), le polybutadiène, le copolymère acrylonitrile-butadiène, le polyisoprène, le copolymère isoprène-acrylonitrile.

Dans les polymères (A) qu'on vient de citer une partie du styrène peut être remplacée par des monomères insaturés copolymérisables avec le styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-méthylstyrène et les esters (meth)acryliques. Comme exemples des copolymères du styrène, on peut encore citer le chloropolystyrène, le poly-alpha-méthylstyrène, les copolymères styrène-chlorostyrène, les copolymères styrène-propylène, les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle. Dans ces copolymères, la teneur en comonomères va généralement jusqu'à 20% en poids. La présente invention concerne aussi des polystyrènes metallocènes à haut point de fusion.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de deux ou plusieurs des polymères précédents.

Les polymères (B) à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères (B) sont avantageusement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre \overline{M}_n des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{M}_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple,

des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et
avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5
mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8
g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge
5 de 1 kg)

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés
avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour
être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs
polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec
10 des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères
à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon
statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les
brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864
15 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Selon une première forme de l'invention Les séquences
polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la
condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de
diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique
20 limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques
on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut
citer le caprolactame et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide
carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide
dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut citer l'hexaméthylène
25 diamine. Avantageusement les blocs polyamides sont en polyamide12 ou en
polyamide 6. La température de fusion de ces séquences polyamides qui est
aussi celle du copolymère (B) est en général 10 à 15°C en dessous de celle du
PA 12 ou du PA 6.

Selon la nature de (A) il peut être utile d'utiliser un copolymère (B) ayant
30 une température de fusion moins élevée pour ne pas dégrader (A) pendant
l'incorporation de (B), c'est ce qui fait l'objet des deuxième et troisième forme de
l'invention ci dessous.

Selon une deuxième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse c'est-à-dire \overline{M}_n de 400 à 1000. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame.

On évitera le caprolactame à moins de purifier le polyamide du caprolactame monomère qui y reste dissous.

Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de masse \overline{M}_n 750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon une troisième forme de l'invention les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée.

A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle

pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

Dans les deuxième et troisième forme de l'invention les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour
5 obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C. Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459 230 on reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides de (B). (B) peut être aussi les copolymères décrits dans US 5 489 667.

10 Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85 % en poids de (B). Les blocs polyether peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du polytetrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytetraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde
15 d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycol appelés aussi polytetrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PEG ou des blocs obtenus par oxyethylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont
20 décrits dans le brevet EP 613 919. La quantité de blocs polyether dans (B) est avantageusement de 10 à 50% en poids de (B) et de préférence de 35 à 50%.

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une
25 étape.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. Si les précurseurs
30 de polyamide ne sont que des lactames ou des acides alpha oméga aminocarboxyliques, on ajoute un diacide carboxylique. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide carboxylique on l'utilise en excédent par rapport à

la stœchiométrie des diamines. La réaction se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 260°C la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, on la maintient environ 2 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 5 mm Hg (650 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale $M(OR)_4$, dans laquelle M représente le titane, le zirconium ou le hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

Les radicaux alcoyles en C_1 à C_{24} parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl, butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont

les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alcoyles en C₁ à C₈. Des exemples de tels catalyseurs sont notamment Z_r(OC₂H₅)₄, Z_r(O-isoC₃H₇)₄, Z_r(OC₄H₉)₄, Z_r(OC₅H₁₁)₄, Z_r(OC₆H₁₃)₄, Hf(OC₂H₅)₄, Hf(OC₄H₉)₄, Hf(O-isoC₃H₇)₄.

- 5 Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule M(OR)₄ définis précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule (R₁O)_pY dans laquelle R₁ désigne un reste hydrocarboné, 10 avantageusement un reste alcoyle en C₁ à C₂₄, et de préférence en C₁ à C₈, Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p est la valence de Y. Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou de hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités 15 d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des 20 alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

- 25 A titre d'exemple d'autres dérivés on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique. Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide 30 caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide

cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement
5 préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent ZrO^{++} au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les
10 dérivés $M(OR)_4$.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

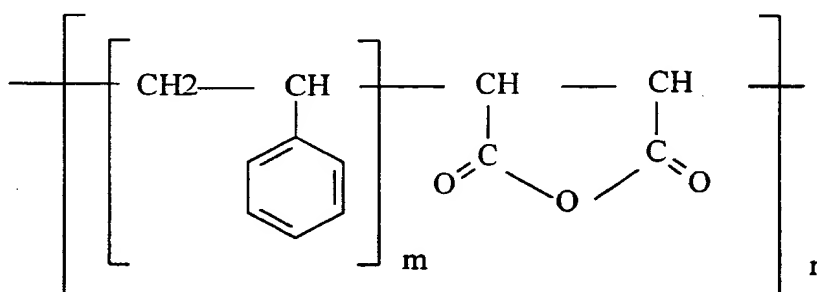
S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs
15 utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

20 Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la
25 première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

30 Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

S'agissant des compatibilisants (C1) l'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènegcyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. La masse molaire moyenne en nombre est comprise entre 800 et 10000 et de préférence entre 1000 et 3500. (C1) peut être représenté par la formule suivante :



10

dans laquelle MAH désigne l'anhydride maléique, m varie de 1 à 3 et n varie de 6 à 8. Ces copolymères peuvent être partiellement estérifiés, entre 35 et 75%, par des alcools. Ces produits sont vendus sous le nom de SMA® Resins par la société ELF ATOCHEM.

15

S'agissant des compatibilisants (C2) ils peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

20

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

25

- les alpha-oléfinés, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfinés on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-

méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfinés peuvent être utilisées seules ou en mélange de
5 deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate
10 d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs comonomères.

15 Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

20 A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

25 - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs
30 métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le

méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- 5 - les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
 - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
 - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
 - les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir
jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

10 Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide
carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide
carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de
l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre
15 monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut
pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride
maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces
copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à
20 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 1 et 50
(190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant dans (C2)
l'anhydride d'acide carboxylique insaturé par un acide carboxylique insaturé tel
que l'acide (méth)acrylique cette fonction pouvant être partiellement neutralisée
25 par un métal (Zn) ou un alcalin (Li), il s'agit dans ce cas d'ionomères. Des
ionomères de ce type sont vendus par la société DUPONT sous la marque
Surlyn®.

S'agissant des compatibilisants (C3) Le copolymère de l'éthylène et
d'un époxyde insaturé peut être obtenu par copolymérisation de l'éthylène et
30 d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le
polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le
polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage

sont connues en elles-mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- 5 - les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le
10 cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le compatibilisant (C3) s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (C2) sauf qu'on greffe un
15 époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (C2) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (C2).

Le compatibilisant (C3) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut
20 contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate
25 d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 1 et 50 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg) Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères.

S'agissant des compatibilisants (C4) ce sont des copolymères
30 polystyrène/polybutadiène/polystyrène (SBS), polystyrène/polyisoprène/polystyrène (SIS), ils peuvent être hydrogenés. C'est à dire qu'ils peuvent être des copolymères blocs polystyrène/poly(éthylène-butène)/polystyrène (SEBS),

polystyrène/poly(éthylène-propylène)/polystyrène (SEPS). De tels copolymères blocs sont décrits dans Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Vol A26, pages 655-663, 5ieme édition, 1995. Ces copolymères blocs sont greffés avantageusement par l'acide acrylique ou l'anhydride maleique.

5 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un ou plusieurs compatibilisants (C1), un ou plusieurs compatibilisants (C2), un ou plusieurs compatibilisants (C3), un ou plusieurs compatibilisants (C4) ou un mélange d'au moins deux de ces compatibilisants.

10 L'antistatisme augmente avec la proportion de (B) et pour des quantités égales de (B) avec la proportion de motifs oxyde d'éthylène contenus dans (B).

La quantité de (B)+(C) est avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 80 parties de (A) et de préférence de 10 à 15 pour 90 à 85 parties de (A). Le rapport (B)/(C) est avantageusement compris entre 4 et 6.

15 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant des charges minérales (talc, Ca_3CO , kaolin ...), des renforts (fibre de verre, fibre minérale, fibre de carbone, ...), des stabilisants (thermique, UV), des agents ignifugeants et des colorants.

20 Les compositions de l'invention se préparent par les techniques habituelles des thermoplastiques telles que par exemple par extrusion ou à l'aide de mélangeurs bivis.

La présente invention concerne aussi les objets fabriqués avec les compositions précédentes ; ce sont par exemple des films, des tubes, des plaques, des emballages, des boîtiers d'ordinateurs ou de téléphone.

25 [Exemples]

Dans les exemples qui suivent, on utilise les ingrédients suivants :

30 - **PS** : il s'agit d'un polystyrène choc. Ce copolymère est caractérisé par un indice de fluidité à 200°C sous 5 kg compris entre 3 et 5 g/10 min (norme ISO 1133:91) Il est également caractérisé par une température Vicat de 97°C (norme ISO 306A50) et une résistance au choc Izod (norme ISO 180/1A) de 10 kJ/m². Il est vendu par ELF ATOCHEM sous la référence LACQRENE®4241.

- **P bax®** : il s'agit d'un copolyéther-bloc-amide ayant des blocs polyamide 12 de masse molaire moyenne en nombre 1500 et des blocs PEG de masse molaire moyenne en nombre 1500 ; le MFI est 14 sous 235°C/1kg et le point de fusion de 158°C.
- 5 - **Lotader® AX** : terpolymère d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle. Ce terpolymère a un MFI de 6 (190°C/325gr) et un point de fusion de 63°C.
- **SMA ®2625** : Copolymère styrène-anhydride maléique (tel que m=2 dans la formule citée plus haut) partiellement estérifié, de masse molaire moyenne
10 1900, ayant un intervalle de fusion 135- 150°C et un indice d'acide entre 200 et 240 mg KOH/g
- **Orevac®** : Copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle greffé avec de l'anhydride maléique. Ce produit a un point de fusion de 65°C et un MFI de 3,5 dans les conditions 190°C/2,16kg.

15 Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- Propriétés mécaniques :

Les compositions obtenues sont injectées sur presse à des températures de 200 à 220°C sous forme d'haltères ou de plaques. Les haltères permettent
20 d'effectuer les essais de traction suivant la norme ISO R527.

- Propriétés antistatiques :

Des plaques de dimensions 100mmx100mmx2mm sont moulées par injection et permettent d'effectuer les mesures de résistivité suivant la norme IEC-93.

La résistivité surfacique est mesurée en ohm/□ et le temps de demi- décharge
25 (CDT) en secondes ; on donne également les propriétés obtenues en traction. Tous les essais sont effectués à 23°C. Les plaques sont conditionnées à 50% d'humidité pendant 15 jours avant d'être testées pour la mesure de la résistivité de surface.

30 **Exemples 1 à 5**

On utilise un comalaxeur Buss de longueur égale à onze fois le diamètre (Buss 11D) avec un débit total de 25 kg/h. Ce débit représente la somme des débits

des ingrédients utilisés. Les températures de consigne des fourreaux sont celles utilisées usuellement pour un polystyrène, c'est-à-dire 200 à 220°C. Les joncs issus de la machine sont refroidis dans un bac à eau et sont transformés en granulés. Ces granulés sont injectés sous forme de plaques ou d'haltères à

5 une température comprise entre 220 et 240°C. Les résultats sont reportés sur le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

PS	100	90	88	88	88	88
Pébax		10	10	10	10	10
Orevac			2			
SMA 2625				2		1
Lotader AX					2	1
Rs (Ω/\square)	1.6E+15	8.0E+12	3.0E+12	4.0E+12	3.0E+12	3.0E+12
CDT (s)	53	4	4	3	6	4
contrainte seuil (MPa)	30.4	27.4	27.6	28	27.5	27.9
allongement seuil %	1.4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
contrainte rupture (MPa)	23.6	19.6	21.9	22.3	22.6	22.9
allongt rupture %	34	12	43	40	57	56

REVENDICATIONS

- 1 composition comprenant pour 100 parties en poids :
- 5 - 99 à 60 parties d'un polymère styrénique (A),
- 1 à 40 parties de (B) + (C)
- (B) étant un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether comprenant
essentiellement des motifs oxyde d'éthylène $\text{—(C}_2\text{H}_4\text{—O)—}$,
10 - (C) étant un compatibilisant choisi parmi les copolymères (C1) de faible masse
du styrène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les
copolymères (C2) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique
insaturé, les copolymères (C3) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, les
copolymères blocs (C4) SBS ou SIS greffés par un acide carboxylique ou
un anhydride d'acide carboxylique insaturé et leurs mélanges,
15 - (B)/(C) étant compris entre 2 et 10.

2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est le polystyrène.

- 20 3 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est l' ABS.

4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (C1) est un copolymère du styrène et de l'anhydride maléique de masse molaire moyenne comprise entre 800 et 10000.
25

5 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle (C2) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
30

6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle (C3) est avantageusement un copolymère

éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé pouvant contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.

7 Composition selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes dans laquelle la quantité de (B)+(C) est avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 80 parties de (A).

8 Composition selon l'une quelconque des revendications
10 précédentes dans laquelle le rapport (B)/(C) est compris entre 4 et 6.

9 Objets fabriqués dans une composition selon l'une quelconque
des revendications précédentes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

/FR 00/02140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L25/06 C08L55/02 //(C08L25/06,23:08,77:12),(C08L25/06,
35:06,77:12),(C08L25/06,51:00,77:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 35 505 A (CHEIL IND INC) 28 April 1994 (1994-04-28) claims; examples ---	1-9
X	EP 0 242 158 A (TORAY INDUSTRIES) 21 October 1987 (1987-10-21) cited in the application page 9, line 21 -page 11, line 23; claims; example 11 ---	1-4, 7-9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 14, 2 October 1995 (1995-10-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171361, XP002135203 abstract & JP 07 157659 A (DAIICHI MOSHOKU KK, S. KOREA) 20 June 1995 (1995-06-20) --- -/--	1-4, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/02140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1996-423274 XP002154166 & KR 9 411 415 B (CHEIL IND INC), 15 December 1994 (1994-12-15) abstract</p>	1-9
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 24, 12 June 1995 (1995-06-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 292469, XP002154165 abstract & JP 06 329790 A (SANYO CHEMICAL IND LTD, JAPAN) 29 November 1994 (1994-11-29)</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 00/02140

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4235505	A	28-04-1994	NONE	
EP 0242158	A	21-10-1987	JP 1814672 C	18-01-1994
			JP 4028025 B	13-05-1992
			JP 62241945 A	22-10-1987
			JP 62265348 A	18-11-1987
			JP 7045612 B	17-05-1995
			JP 62273252 A	27-11-1987
			DE 3788818 D	03-03-1994
			DE 3788818 T	30-06-1994
			HK 1006973 A	26-03-1999
			US 5500478 A	19-03-1996
			US 5834561 A	10-11-1998
			US 5886097 A	23-03-1999
			US 5338795 A	16-08-1994
JP 7157659	A	20-06-1995	JP 2749250 B	13-05-1998
KR 9411415	B	15-12-1994	NONE	
JP 6329790	A	29-11-1994	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No

FR 00/02140

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L25/06 C08L55/02 //(C08L25/06,23:08,77:12),(C08L25/06,35:06,77:12),(C08L25/06,51:00,77:12)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 42 35 505 A (CHEIL IND INC) 28 avril 1994 (1994-04-28) revendications; exemples	1-9
X	EP 0 242 158 A (TORAY INDUSTRIES) 21 octobre 1987 (1987-10-21) cité dans la demande page 9, ligne 21 -page 11, ligne 23; revendications; exemple 11	1-4, 7-9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 14, 2 octobre 1995 (1995-10-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171361, XP002135203 abrégé & JP 07 157659 A (DAIICHI MOSHOKU KK, S. KOREA) 20 juin 1995 (1995-06-20)	1-4, 7-9
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

DE LOS ARCOS, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derwent Internationale No
P R 00/02140

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199642 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1996-423274 XP002154166 & KR 9 411 415 B (CHEIL IND INC), 15 décembre 1994 (1994-12-15) abrégé</p>	1-9
A	<p>----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 24, 12 juin 1995 (1995-06-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 292469, XP002154165 abrégé & JP 06 329790 A (SANYO CHEMICAL IND LTD, JAPAN) 29 novembre 1994 (1994-11-29) -----</p>	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la recherche de familles de brevets

Internationale No

/FR 00/02140

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4235505	A	28-04-1994	AUCUN	
EP 0242158	A	21-10-1987	JP 1814672 C	18-01-1994
			JP 4028025 B	13-05-1992
			JP 62241945 A	22-10-1987
			JP 62265348 A	18-11-1987
			JP 7045612 B	17-05-1995
			JP 62273252 A	27-11-1987
			DE 3788818 D	03-03-1994
			DE 3788818 T	30-06-1994
			HK 1006973 A	26-03-1999
			US 5500478 A	19-03-1996
			US 5834561 A	10-11-1998
			US 5886097 A	23-03-1999
			US 5338795 A	16-08-1994
JP 7157659	A	20-06-1995	JP 2749250 B	13-05-1998
KR 9411415	B	15-12-1994	AUCUN	
JP 6329790	A	29-11-1994	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

ST/FR 00/02140

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C08L25/06 C08L55/02 //(C08L25/06,23:08,77:12),(C08L25/06,35:06,77:12),(C08L25/06,51:00,77:12)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 42 35 505 A (CHEIL IND INC) 28 avril 1994 (1994-04-28) revendications; exemples ---	1-9
X	EP 0 242 158 A (TORAY INDUSTRIES) 21 octobre 1987 (1987-10-21) cité dans la demande page 9, ligne 21 -page 11, ligne 23; revendications; exemple 11 ---	1-4,7-9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 14, 2 octobre 1995 (1995-10-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171361, XP002135203 abrégé & JP 07 157659 A (DAIICHI MOSHOKU KK, S. KOREA) 20 juin 1995 (1995-06-20) --- -/--	1-4,7-9



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

DE LOS ARCOS, E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n°	Date du dépôt international (jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année))
PCT/FR 00/ 01077	25/04/2000	
Déposant		
SYLVESTRE, Gabriel		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1



Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

T/FR 00/01077

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B08B9/032 B08B3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B08B F24F F28G F24C E04F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 26 898 A (OILCO BETEILIGUNGSGESELLSCHAFT) 8 janvier 1998 (1998-01-08) abrégé; revendication 1; figure 1 colonne 1, ligne 1 - ligne 6 colonne 1, ligne 61 - ligne 64 colonne 2, ligne 37 -colonne 3, ligne 6 ---	1
A	FR 2 597 012 A (TORTOCHOT GERARD) 16 octobre 1987 (1987-10-16) abrégé; figure 1 page 1, ligne 1 - ligne 6 page 1, ligne 15 -page 2, ligne 21 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Plontz, N

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19626898	A	08-01-1998	DE 29612537 U	28-11-1996
FR 2597012	A	16-10-1987	FR 2602986 A	26-02-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

NEEL, Henry
Atofina, Département Propriété
Industrielle
Cours Michelet
La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 avril 2001 (10.04.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire HN/fo-AM1513	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/02140	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 juillet 2000 (26.07.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) 15 février 2001 (15.02.01)	Date de priorité (jour/mois/année) 04 août 1999 (04.08.99)
Déposant ATOFINA etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un **astérisque(*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
04 août 1999 (04.08.99)	99/10125	FR	26 sept 2000 (26.09.00)

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé:</p> <p>Kari Huynh-Khuong</p> <p>no de téléphone (41-22) 338.83.38</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)